

PARTIAL TRANSLATION

JP-A-H02-309240 (Page 1, underlined part)

Claim:

A pH converter that measures pH value of liquid based on direct-current electromotive force that are generated between a glass electrode and a comparing electrode that are immersed in the liquid, the pH converter comprising:

voltage generation means for applying alternating voltage to the liquid via liquid electrode;

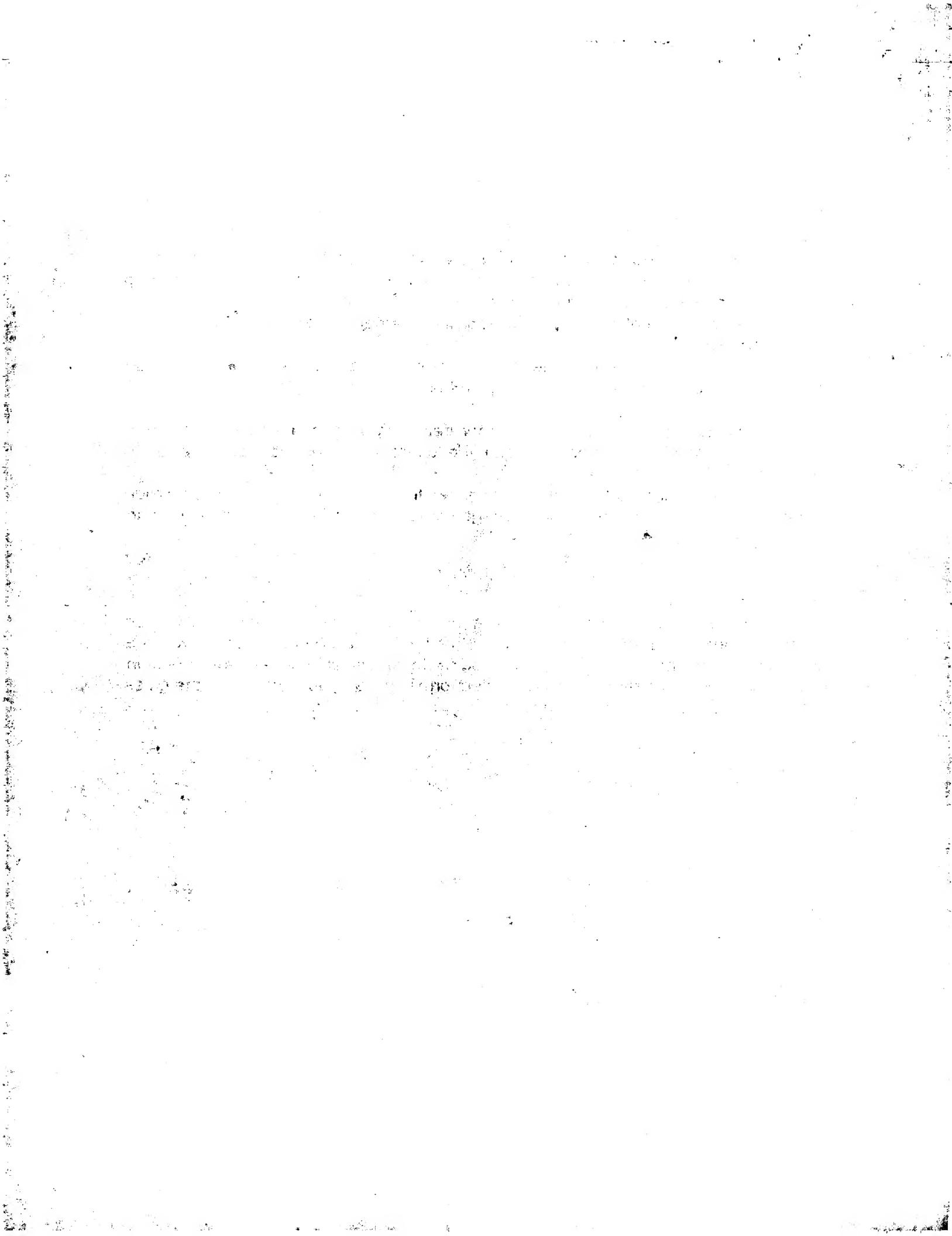
first signal detection means for detecting a first alternating voltage component that is generated between the glass electrode and the liquid electrode; and

second signal detection means for detecting a second alternating voltage component that is generated between the comparing electrode and the liquid electrode,

wherein abnormalities of the glass electrode and the comparing electrode are detected by the first alternating voltage component and the second alternating voltage component, respectively.

Field of the invention:

The present invention relates to a pH converter, which measures pH value of liquid based on direct-current electromotive force that are generated between a glass electrode and a comparing electrode. In particular, the present invention relates to a pH converter that can detect abnormality, such as damage, of the glass electrode and the comparing electrode.



pH CONVERTER

Patent Number: JP2309240

Publication date: 1990-12-25

Inventor(s): MINAKI TERUYOSHI; others: 03

Applicant(s): YOKOGAWA ELECTRIC CORP

Requested Patent: JP2309240

Application Number: JP19890130461 19890524

Priority Number(s):

IPC Classification: G01N27/26; G01N27/27

EC Classification:

Equivalents: JP2684769B2

Abstract

PURPOSE: To simply detect the abnormality of a glass electrode and a comparing electrode by applying AC between electrodes and taking out the signals related to an AC component from the glass electrode and the comparing electrode.

CONSTITUTION: The voltage corresponding to the potential difference between a glass electrode 11 and a comparing electrode 12 is generated at a terminal GT and amplified by an operational amplifier Q3 to be outputted as a pH value through an LPF1. A switch SW3 is changed over corresponding to the clock signal CK outputted from an oscillator 19 by a switch control circuit 20 and, by applying a rectangular wave V1 wherein the polarity of the output of an operational amplifier Q7 is alternately changed over to the output of an operational amplifier Q5 through a condenser C7, the output of an amplifier Q6 becomes the right formula and is changed by the resistor Rr of the comparing electrode and, therefore, by subjecting said output to synchronous rectification by a switch SW2, the abnormality of the comparing electrode can be detected. In the same way, by subjecting the output of the operational amplifier Q3 to synchronous rectification by a switch SW1, the abnormality of the glass electrode can be detected.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

資料(2)

⑯日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A) 平2-309240

⑬Int.Cl.

G 01 N 27/26
27/27

識別記号

3 9 1 Z

庁内整理番号

9013-2G

⑭公開 平成2年(1990)12月25日

7363-2G G 01 N 27/46

D

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮発明の名称 pH変換器

⑯待 願 平1-130461

⑰出 願 平1(1989)5月24日

⑱発明者 三奈木 輝良

東京都武蔵野市中町2丁目9番32号 横河電機株式会社内

⑲発明者 桂 英 明

東京都武蔵野市中町2丁目9番32号 横河電機株式会社内

⑳発明者 山田 正 博

東京都武蔵野市中町2丁目9番32号 横河電機株式会社内

㉑発明者 ヨーゼフ ミヒヤエル

オランダ国, 3829, エーエー, ホーフランデルフエーン,

バイク

ファンタイルズトウラート, 1エー

㉒出 願人 横河電機株式会社

東京都武蔵野市中町2丁目9番32号

㉓代 理 人 弁理士 小沢 信助

明細書

1. 発明の名称

pH変換器

2. 特許請求の範囲

測定液に没入されたガラス電極と比較電極との間に発生する直流起電力から前記測定液のpH値を測定するpH変換器において、前記測定液に液電極を介して交流電圧を印加する電圧発生手段と、前記ガラス電極と前記液電極との間に発生する第1交流電圧成分を検出する第1信号検出手段と、前記比較電極と前記液電極との間に発生する第2交流電圧成分を検出する第2信号検出手段とを具備し、前記第1交流電圧成分から前記ガラス電極の異常を、前記第2交流電圧成分から前記比較電極の異常をそれぞれ検知することを特徴とするpH変換器。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、ガラス電極と比較電極との間に発生する直流起電力から前記測定液のpH値を測定す

るpH変換器に係り、特にこれ等のガラス電極、及び比較電極の破損などの異常を検知することができるpH変換器に関する。

<従来の技術>

第3図はこの種の従来のpH変換器の構成の概要を示すブロック図であり、第4図は第3図に示すガラス電極と比較電極の具体的な構成を示す断面図である。以下、第4図と第3図を用いて従来のpH変換器についてその概要を説明する。

容器10は例えば接地Eされており、この中に測定液LQが満たされている。

11はガラス電極であり、その周囲はpH=7の塩化カリ溶液KCL(7)で囲まれ、この中に塩化銀AgClと銀Agが配置されこれ等を介してリード線2w₁でその電位が端子GTに引き出され、また下部の塩化カリ溶液KCL(7)と測定液LQとの間には薄いガラス膜GSが配置されている。

12は比較電極であり、その周囲は飽和状態の塩化カリ溶液KCL(S)で囲まれ、この中に塩

特開平2-309240 (2)

化粧 A g C l と銀 A s が配置されこれ等を介してリード線 ℓ_{ws} によりその電位が端子 R T に引き出され、また下部の塩化カリ溶液 K C L (S) と測定液 L Qとの間には液絡部 S として例えば多孔質のセラミックスなどが配置されている。

さらに、測定液 L Qの中にはこの測定液 L Qに電圧を印加するための液電極 1 3 が挿入されこれは端子 S T に接続されている。

ところで、ガラス電極 1 1 はガラス電極の単極電位 V_s とそのインピーダンス R_s の直列回路、同様に比較電極 1 2 は比較電極の単極電位 V_r とそのインピーダンス R_r の直列回路、液電極 1 3 は液電位 V_k とそのインピーダンス R_k との直列回路として第3図に示すようにそれぞれ等価的に簡便に表現することができる。

端子 G T と G T' 、 L T と L T' 、 R T と R T' との間はそれぞれケーブル ℓ_1 、 ℓ_2 、 ℓ_3 で接続されている。

端子 G T' はボルテージフォロワとして機能する演算増幅器 Q_1 の非反転入力端 (+) に接続さ

れ、その出力端は交流成分を平滑する平滑機能を有する演算器 1 4 の入力の一端に接続されている。また、端子 G T' と共に通電位点 C O Mとの間にはリレー R L₁ の接点 S₁ と抵抗 R₁ との直列回路が接続されている。さらに、抵抗 R₁ の両端の電圧はコンデンサ C₁ を介して整流平滑回路 1 5 に出力され、その出力は出力端 T₁ に異常信号 V_{A1} を出力する。

端子 R T' はボルテージフォロワとして機能する演算増幅器 Q_2 の非反転入力端 (+) に接続され、その出力端は演算器 1 4 の入力の他の一端に接続されている。また、端子 R T' と共に通電位点 C O Mとの間にはリレー R L₂ の接点 S₂ と抵抗 R₂ との直列回路が接続されている。さらに、抵抗 R₂ の両端の電圧はコンデンサ C₂ を介して整流平滑回路 1 6 に出力され、その出力は出力端 T₂ に異常信号 V_{A2} を出力する。

演算器 1 4 はこれ等の演算増幅器 Q_1 、 Q_2 の出力を減算して出力端 T₁ に pH 信号 V_{pH} を出力する。

リレー R L₁ 、 R L₂ の接点 S₁ 、 S₂ は操作信号 S_A がマニュアル的に又は自動的に与えられたリレー駆動回路 1 7 からの制御信号により開閉される。

また、液電極 1 3 には矩形波発生回路 1 8 から矩形波電圧 V_k が印加されている。

次に、以上のように構成された pH 変換器の動作について説明する。

通常の pH 測定状態では、リレー R L₁ 、 R L₂ の接点 S₁ 、 S₂ は解放されており、したがって、端子 T₁ にはガラス電極 1 1 と比較電極 1 2 に発生する起電力の差に対応する電圧、すなわち測定液 L Q の pH 値に対応する pH 信号 V_{pH} が得られている。

次に、ガラス電極 1 1 の異常の有無を検知するためには異常検知信号 S_A を印加してリレー R L₁ に電流を流して接点 S₁ を閉じる。この状態で抵抗 R₁ の両端に発生する異常信号 V_{A1} は

$$V_{A1} = R_k V_k / (R_s + R_k + R_1) \dots (1)$$

$$V_{A1} \neq R_k V_k / (R_s + R_1) \dots (2)$$

となる。

また、比較電極 1 2 の異常の有無を検知するためには異常検知信号 S_A を印加してリレー R L₂ に電流を流して接点 S₂ を閉じる。この状態で抵抗 R₂ の両端に発生する異常信号 V_{A2} は

$$V_{A2} = R_k V_k / (R_r + R_s + R_2) \dots (3)$$

となる。但し、一般に $R_s \ll R_r$ であるので、

$$V_{A2} \neq R_k V_k / (R_r + R_2) \dots (4)$$

となる。

したがって、ガラス電極 1 1 のガラス膜 G S 、或いは比較電極 1 2 の液絡部 S が破損するなどの異常があれば抵抗 R_s 、 R_r が正常な場合に比べて大幅に異なるので (2) 、 (4) 式の関係から分かるように異常信号 V_{A1} 、 V_{A2} を測定することによりこれ等の大きさから容易に破損を知ることができる。

<発明が解決しようとする課題>

しかしながら、以上のような従来の pH 変換器では、第 1 にガラス電極 1 1 、或いは比較電極 1

特開平2-309240 (3)

2の破損などの異常を知るためにには、第1に異常検知を行っている間はpH値を知ることができず、第2にガラス電極或いは比較電極のような高インピーダンスを介して抵抗R₁、R₂で電圧を検出するのでリレーR_{L1}、R_{L2}として高絶縁のリレーを用いなければならない不便がある、などの欠点がある。

<課題を解決するための手段>

本発明は、以上の課題を解決するために、測定液に没入されたガラス電極と比較電極との間に発生する直流起電力から測定液のpH値を測定するpH変換器において、測定液に液電極を介して交流電圧を印加する電圧発生手段と、ガラス電極と液電極との間に発生する第1交流電圧成分を検出する第1信号検出手段と、比較電極と液電極との間に発生する第2交流電圧成分を検出する第2信号検出手段とを具備し、第1交流電圧成分からガラス電極の異常を、第2交流電圧成分から比較電極の異常をそれぞれ検知するようにしたものである。

に液電極13と比較電極12との液抵抗R₂と、液電極13とガラス電極11との液抵抗R₁とが追加されている。

端子G_T¹は共通電位点COMとの間にコンデンサC₃を介して接続されると共に出力端が反転入力端(-)に接続された演算増幅器Q₁の非反転入力端(+)に抵抗R₁を介して接続されている。さらに、その反転入力端(-)は抵抗R₂を介して端子G_TSを経由してケーブル2のシールドに接続されている。

演算増幅器Q₁の出力端はローパスフィルタLPF₁を介してバッファ増幅器Q₂の非反転入力端(+)に接続され、この出力端は出力端T₁に接続されてここにpH信号V_{pH}を出力する。

また、演算増幅器Q₁の出力端はハイパスフィルタHPF₁を介してスイッチSW₁の一方の切換端に接続されている。他方の切換端は抵抗R₃とコンデンサC₁の直列回路を介して共通電位点COMに接続されている。その共通端はローパスフィルタLPF₂を介して出力端T₂に接続され、

<作用>

電圧発生手段から液電極を介して測定液に交流電圧を常時印加しており、ガラス電極からはこの交流電圧に関連する第1交流電圧成分を検出することによりこの交流電圧の大きさの程度からガラス電極の異常を検出し、また比較電極からは電圧発生手段の交流電圧に関連する第2交流電圧成分を検出することによりこの交流電圧の大きさの程度から比較電極の異常を検出すると共にこれ等のガラス電極と比較電極との直流起電力の差から、つまりpH値から、常時pH信号を得る。

<実施例>

次に、本発明の実施例について図を用いて説明する。第1図は本発明の1実施例の構成を示すブロック図である。なお、第3図、第4図に示す実施例と同一の機能を有する部分には同一の符号を付して適宜にその説明を省略する。

ガラス電極11はここではより正確に表現するためにガラス電極11のインピーダンスR₁に並列にガラス膜G_Sの等価容量C₁が接続され、更

ここにガラス電極11の異常を検出する異常信号V_{A1}を出力する。

端子R_T¹は抵抗R₁を介して非反転入力端(+)が抵抗R₂を介して共通電位点COMに接続された演算増幅器Q₁の反転入力端(-)に接続されている。

また、この反転入力端(-)と出力端との間にコンデンサC₃と抵抗R₂との直列回路が接続されている。このコンデンサC₃と抵抗R₂との接続点は抵抗R₁を介してボルテージフォロワとして機能する増幅器Q₁の反転入力端(-)に接続されている。

この増幅器Q₁の出力端はスイッチSW₁の一方の切換端に接続されている。他方の切換端は抵抗R₃を介して共通電位点COMに接続されている。そして、その共通端はローパスフィルタLPF₁を介して出力端T₁に接続され、ここに比較電極12の異常を検出する異常信号V_{A2}を出力する。

正電源V_{cc}と共通電位点COMとの間には抵

特開平2-309240 (4)

抗 R_{11} とツエナダイオード D_1 の直列回路が接続され、これ等の接続点は抵抗 R_{12} を介して非反転入力端 (+) が抵抗 R_{13} を介して共通電位点 COM に接続され出力端と反転入力端 (-)との間に抵抗 R_{14} が接続された反転増幅器 Q_1 の反転入力端 (-) に接続されている。

そして、ツエナダイオード D_1 の両端には正の定電圧 $+VR$ が、反転増幅器 Q_1 の出力端には負の定電圧 $-VR$ をそれぞれ発生させ、これ等はスイッチ SW_3 の各切換端に印加されている。

スイッチ SW_3 の共通端はコンデンサ C_T 、抵抗 R_{15} を介して端子 $L T$ に接続され、さらにコンデンサ C_T と抵抗 R_{15} との接続点は抵抗 R_{16} を介して増幅器 Q_2 に接続されている。

19 はクロック信号 CK を発生する発振器であり、このクロック信号 CK はスイッチ制御回路 20 に出力され、ここでスイッチ SW_1 ～ SW_3 を開閉するタイミング信号 ST_1 、 ST_2 、 ST_3 を出力する。

なお、各増幅器 Q_1 ～ Q_3 は正電源として V_c

でローパスフィルタ LPF₁ に出力される。このローパスフィルタ LPF₁ は差電圧 ($V_s - V_r$) に端子 $L T$ から重疊される後述する矩形波の電圧を除去し、直流の差電圧 ($V_s - V_r$) のみを取り出す。この取り出された直流の差電圧 ($V_s - V_r$) は演算増幅器 Q_2 を介して出力端子 T に pH 信号 V_{pH} として出力する。

この場合に、ガラス電極 11 の端子 $G T$ ～ $G T$ 間のケーブル ℓ_1 はそのシールドが演算増幅器 Q_2 により端子 $G TS$ を介して端子 $G T$ と同一の電位に保持されているので、ケーブル容量の影響を受けることはない。

次に、比較電極のインピーダンス測定について説明する。

発振器 19 から出力されたクロック信号 CK (第 2 図 (イ)) はスイッチ制御回路 20 で第 2 図 (ロ) に示す波形と同様のタイミング信号 ST_3 でスイッチ SW_3 を切り換えるその共通端にピーカ値が $\pm VR$ の矩形波の電圧 V_1 (第 2 図 (ロ)) を出力する。

c が、負電源として V_{EE} がそれぞれ印加されている。

次に、以上のように構成された実施例の動作について第 2 図に示す波形図を用いて説明する。

第 2 図 (イ) は発振器 19 の出力であるクロック信号 CK、(ロ) はスイッチ SW_3 の共通端の電圧 V_1 の波形、(ハ) はコンデンサ C_T と抵抗 R_{15} との接続点の電圧 V_2 の波形、(ニ) は演算増幅器 Q_2 の出力端の電圧 V_3 の波形、(ホ) はスイッチ SW_1 、 SW_2 を切換えるタイミング信号 ST_1 、 ST_2 の波形を示している。

先ず、pH 値の測定について説明する。2つの入力端が同電位になるように演算増幅器 Q_2 は動作するので、端子 $L T$ は等価的に共通電位点 COM の電位に等しい。この共通電位点 COM の電位に対してガラス電極 11 と比較電極 12' の単極電位 V_s 、 V_r が互いに差動的に加算されて端子 $G T$ に差電圧 ($V_s - V_r$) が発生する。

この差電圧 ($V_s - V_r$) は測定液 L の pH 値に対応しており、これは演算増幅器 Q_2 を介し

一方、演算増幅器 Q_2 の出力端には液電位 V_s と単極電位 V_r との差電圧 ($V_s - V_r$) が直流の電圧 V_3 として発生し、この差電圧と矩形波の電圧 (第 2 図 (ロ)) との和の電圧 V_4 がコンデンサ C_T と抵抗 R_{15} との接続点に発生する。

そして、増幅器 Q_2 の入力に発生する電圧 V_4 は次式のようになる。

$$V_4 = V_1 R_s / (R_{15} + R_s + R_s + R_r + R_{21}) \quad \dots (5)$$

この電圧はスイッチ SW_3 の切換端の一端に印加される。このスイッチ SW_3 は第 2 図 (ホ) に示すタイミング信号 ST_3 により開閉され同期駆動され、さらにローパスフィルタ LPF₁ で平滑されて出力端子 T に異常信号 V_{AB} として出力される。

ここで、第 2 図 (ニ) に示す電圧 V_1 の波形の切り換える部分が微分状の波形となっているのは端子 $L T$ と他の端子間のケーブル容量のために生じているものであるが、第 2 図 (ホ) に示すように切り換える直前の波形が安定している部分でスイ

特開平2-309240 (5)

スイッチ S_{W_2} をオンとしているので異常信号 V_A はこの影響を受けない。

(5) 式において、抵抗 R_s 、 R_{13} 、 R_t は定数であり、かつ $R_t \gg R_s$ 、 R_{13} であるので電圧 V_s は抵抗 R_t に支配される。このため、例えば比較電極 1, 2 の液絡部 L_S の塩化カリ溶液 $KCl(s)$ がなくなると抵抗 R_t が極めて大きくなるので、電圧 V_s が小さくなりこれに伴なって異常信号 V_A が小さくなり、逆に液絡部 L_S に割れ或いは脱落があると抵抗 R_t が極めて小さくなるので、電圧 V_s が大きくなりこれに伴なって異常信号 V_A が大きくなる。

従って、この異常信号 V_A を監視することにより比較電極の 1, 2 の異常を知ることができる。

次に、ガラス電極 1, 1 のインピーダンスの測定について説明する。この場合も、 $R_s \gg R_{12}$ 、 R_s の関係が成立するので、 R_{12} 、 R_s を省略し、かつ交流分について考える。

演算増幅器 Q_3 の出力端に現れる交流の電圧 V_s は次式で示される。

1 信号検出手段と、比較電極と液電極との間に発生する第 2 交流電圧成分を検出する第 2 信号検出手段とを具備し、第 1 交流電圧成分からガラス電極の異常を、第 2 交流電圧成分から比較電極の異常をそれぞれ検知するようにしたので、ガラス電極、或いは比較電極の破損などの異常を常時監視することができ、またこの異常を常時監視していくても pH 値を絶えず出力することができ、さらに従来のように高絶縁のリレーを用いなければならぬ不便もない。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の 1 実施例の構成を示すブロック図、第 2 図は第 1 図に示す実施例の動作を説明する波形図、第 3 図は従来の pH 変換器の構成の概要を示すブロック図、第 4 図は第 3 図に示すガラス電極と比較電極の具体的な構成を示す概略図である。

1 1 … ガラス電極、1 2 … 比較電極、1 3 … 液電極、1 7 … リレー駆動回路、1 9 … 発振器、2 0 … スイッチ制御回路、 V_{pH} … pH 信号、 V_A

$$V_s = (V_1 / j\omega C_s) / \$$$

$$\text{但し、} \$ = [R_s / (1 + j\omega C_s R_s)] + (1 / j\omega C_s) \quad \dots (6)$$

従って、例えば、ガラス電極 1, 1 のガラス膜 G S が破損した場合には $R_s = 0$ となるので $V_s = V_1$ となり、ガラス電極 1, 1 の白金線 P 1 が断線したときは $R_s / (1 + j\omega C_s R_s) = \infty$ となり $V_s = 0$ となる。

以上のことから、演算増幅器 Q_3 の出力端に現れる交流の電圧 V_s のみをハイパスフィルタ HP F 1 を介して取り出しスイッチ S_{W_1} でタイミング信号 ST 1 の制御の基に同期整流すれば出力端子 T 2 にはガラス電極 1, 1 の断線、破損を知ることの出来る異常信号 V_A を出力させることができる。

<発明の効果>

以上、実施例と共に具体的に説明したように本発明によれば、測定液に液電極を介して交流電圧を印加する電圧発生手段と、ガラス電極と液電極との間に発生する第 1 交流電圧成分を検出する第

1 ~ V_A … 異常信号、GS … ガラス膜、 L_S … 液絡部、LQ … 測定液、 V_s 、 V_T … 単極電位、ST 1 ~ ST 3 … タイミング信号。

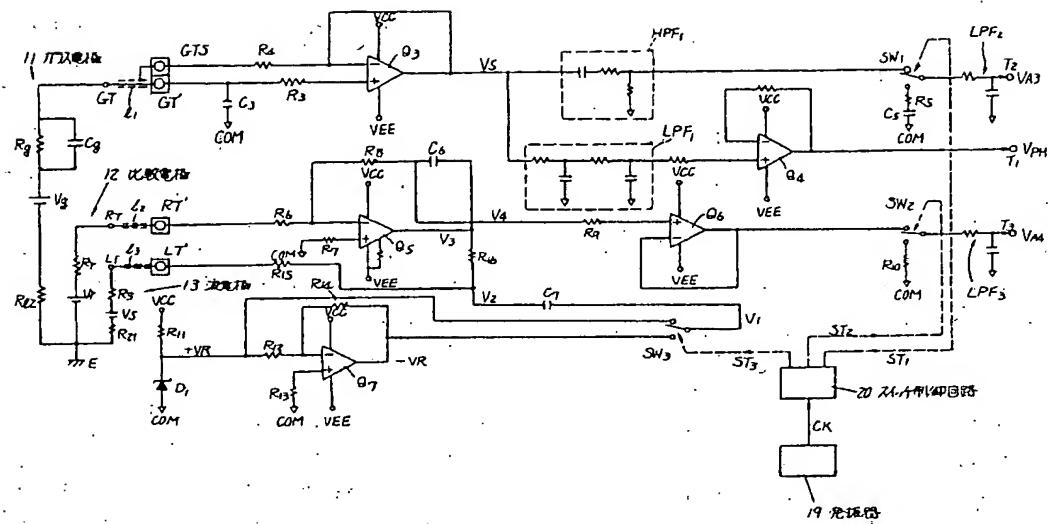
代理人 弁理士 小沢 信也



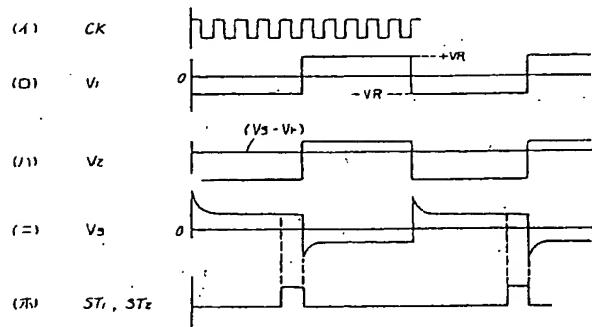
(6)

特開平2-309240 (6)

第1図

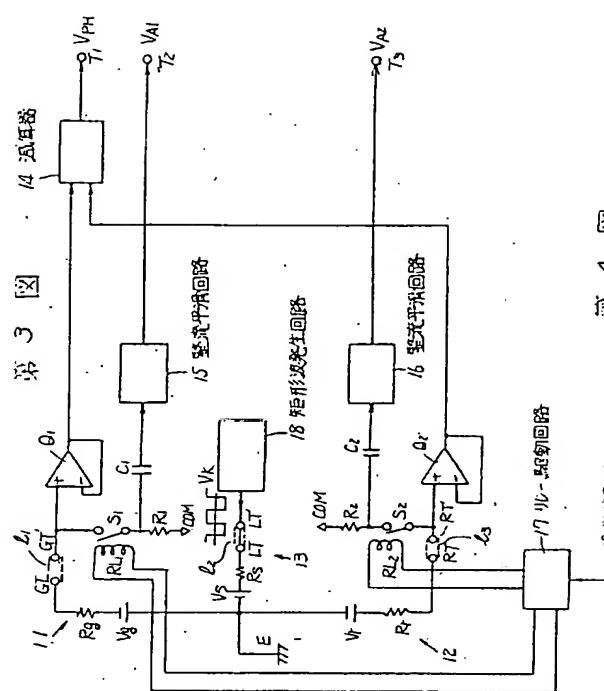


第2図



(7)

持閑平2-309240 (7)



四

